

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАТРИЙ-ИТТРИЙ-СИЛИКАТНЫХ/ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ковязина И.С.¹, Саетова Н.С.¹, Нечаев Г.В.², Власова С.Г.¹
¹УрФУ, ²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

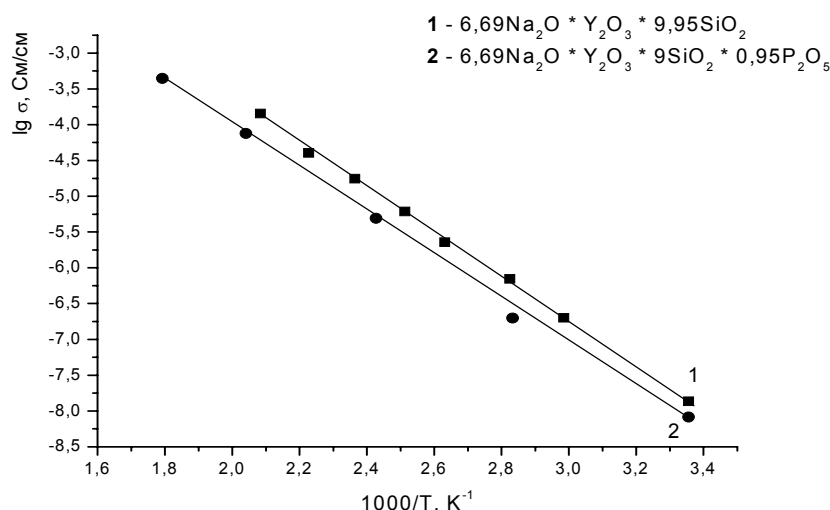
Одной из важнейших задач современных технологий энергосбережения является выравнивание графиков нагрузки в электрических сетях, то есть накопление избыточной электроэнергии в периоды малых нагрузок и передачу ее в электросеть в пиковые периоды. Для успешного решения этой проблемы необходимы эффективные накопители электрической энергии. В настоящее время ряд стран (Япония, США, Корея) применяет электрохимические накопители энергии, представляющие собой батареи натрий-серных аккумуляторов высокой мощности (50 МВт и более). Применение именно натрий-серной электрохимической системы обусловлено тремя основными факторами: высокой энергоемкостью, доступностью и дешевизной электродных материалов, а также легкостью их переработки и регенерации.

В связи с этими требованиями особый интерес вызывают стеклообразные и стеклокерамические твердые электролиты, поскольку стекло и стеклокерамика обладают такими технологическими преимуществами, как более высокая прочность, беспористость, легкость обработки, по сравнению с керамикой. Кроме того, при исследовании стекол существует возможность получения материалов с более высокой проводимостью, чем в кристаллическом состоянии (см., например, [1]).

Нами изучена электропроводность натрий-иттрий-силикатного стекла состава $37,9 \text{ Na}_2\text{O} - 6 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 56,1 \text{ SiO}_2$ (1), а также сходных составов с введением в качестве дополнительных стеклообразователей количеств P_2O_5 либо Nb_2O_5 в количестве 5 мольных %. Стекла такого состава представляют интерес как исходный материал для синтеза на их основе композиционных твердых электролитов с высокими электрическими характеристиками, поскольку содержание оксидов натрия, иттрия и кремния в них близко к высокопроводящим натриевым фазам $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Na}_9\text{YSi}_6\text{O}_{18}$. Введение добавок P_2O_5 либо Nb_2O_5 проводилось с целью снижения тугоплавкости, поскольку стекло базового состава (1) имеет весьма высокую температуру варки (1550-1600 °C).

Синтез стекол всех трех составов проводили в алундовом тигле с последующим отливом заготовки в виде стержня диаметром 10 мм в графитовую форму. Температура отжига выбиралась исходя из температуры стеклования, которую предварительно определяли с помощью ДСК. Электропроводность образцов измеряли методом электрохимического импеданса, а также путем измерения электропроводности образца на постоянном токе с блокирующими электродами.

РФА полученных образцов показал, что введение в состав стекла добавки Nb_2O_5 приводит к появлению в образце кристаллических фаз – ниобата натрия NaNbO_3 , а также сложных силикатов натрия-иттрия составов $\text{NaY}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$ и $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$. Образцы, содержащие оксид фосфора, были рентгеноаморфными.



Температурные зависимости электропроводности стекол исследованных составов

Измерения электропроводности образцов (рисунок) показали, что введение дополнительного стеклообразователя P_2O_5 приводит к некоторому снижению электропроводности по сравнению с чистым натрий-иттрий-силикатным стеклом состава (1). Известно, что электропроводность натриевых стекол довольно-го широкого спектра составов возрастает при увеличении содержания оксида натрия [2].

Однако в нашем случае при допировании фосфором содержание оксида натрия в стекле не изменялось, поэтому снижение электропроводности в случае фосфорсодержащего состава вызвано другими причинами. Можно предположить, что фосфатные группировки, встраиваясь в силикатную сетку стекла, увеличивают количество немостиковых ионов кислорода, которые связывают подвижные ионы Na^+ , тем самым снижая концентрацию носителей тока, и, как следствие, электропроводность стекла.

Энергия активации проводимости достаточно велика и составляет как для чистого иттрий-силикатного стекла, так и для стекла с добавкой фосфора, примерно 90 кДж/моль.

Подводя итог, можно сказать, что значения электропроводности исследованных нами натрий-иттрий-силикатных стекол ($\sim 10^{-3}$ См/см при 300°C , 10^{-7} См/см при 25°C) являются одними из наиболее высоких, полученных в настоящее время для стеклообразных натриевых проводников. Высокая электропроводность стекла исследованного состава наряду с достаточно высокой химической стойкостью к действию воздуха и воды позволяет рекомендовать его для изготовления ионообменных мембран и сепараторов электрохимических устройств, работающих при низких и повышенных температурах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-00341.

Библиографический список

1. Nakayama S., Asahi T., Kiyono H., Aung Y.L., Sakamoto M. // J. of Europ. Cer. Soc. 2006. Vol. 26. P. 1605.
2. Hunter C.C., Ingram M.D. // Solid State Ionics. 1984. Vol. 14. № 1. P. 31.